



Лекция 6

Основы химической кинетики



Раздел химии, изучающий механизмы химических реакций и скорости их протекания, называется **химической кинетикой**.

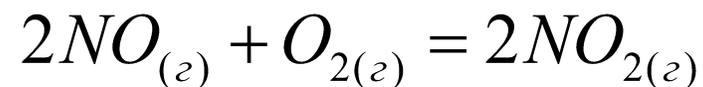
Химические реакции классифицируют на гомогенные и гетерогенные:

Гомогенные реакции характеризуются отсутствием поверхности раздела между реагентами, поэтому реакции протекают во всем объеме системы.

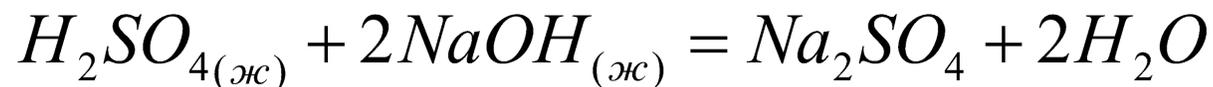
При гомогенных реакциях реагирующие вещества находятся в одном агрегатном состоянии.

Например:

а) Реакции между газообразными веществами:



б) Реакции в растворах:

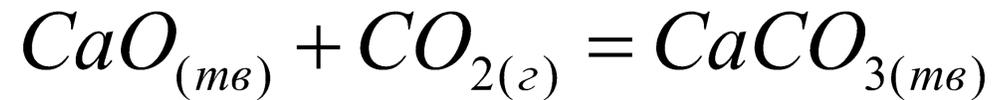




Гетерогенные реакции характеризуются наличием поверхности раздела фаз, где протекает взаимодействие субстрата и реагента.

При гетерогенных реакциях реагирующие вещества находятся в разных агрегатных состояниях.

Например:





СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Скорость химической реакции определяется изменением концентрации реагирующих веществ в единицу времени:

$$v = \frac{|C_{\text{кон}} - C_{\text{нач}}|}{\tau_{\text{кон}} - \tau_{\text{нач}}} = \pm \frac{|\Delta C|}{\Delta \tau}$$

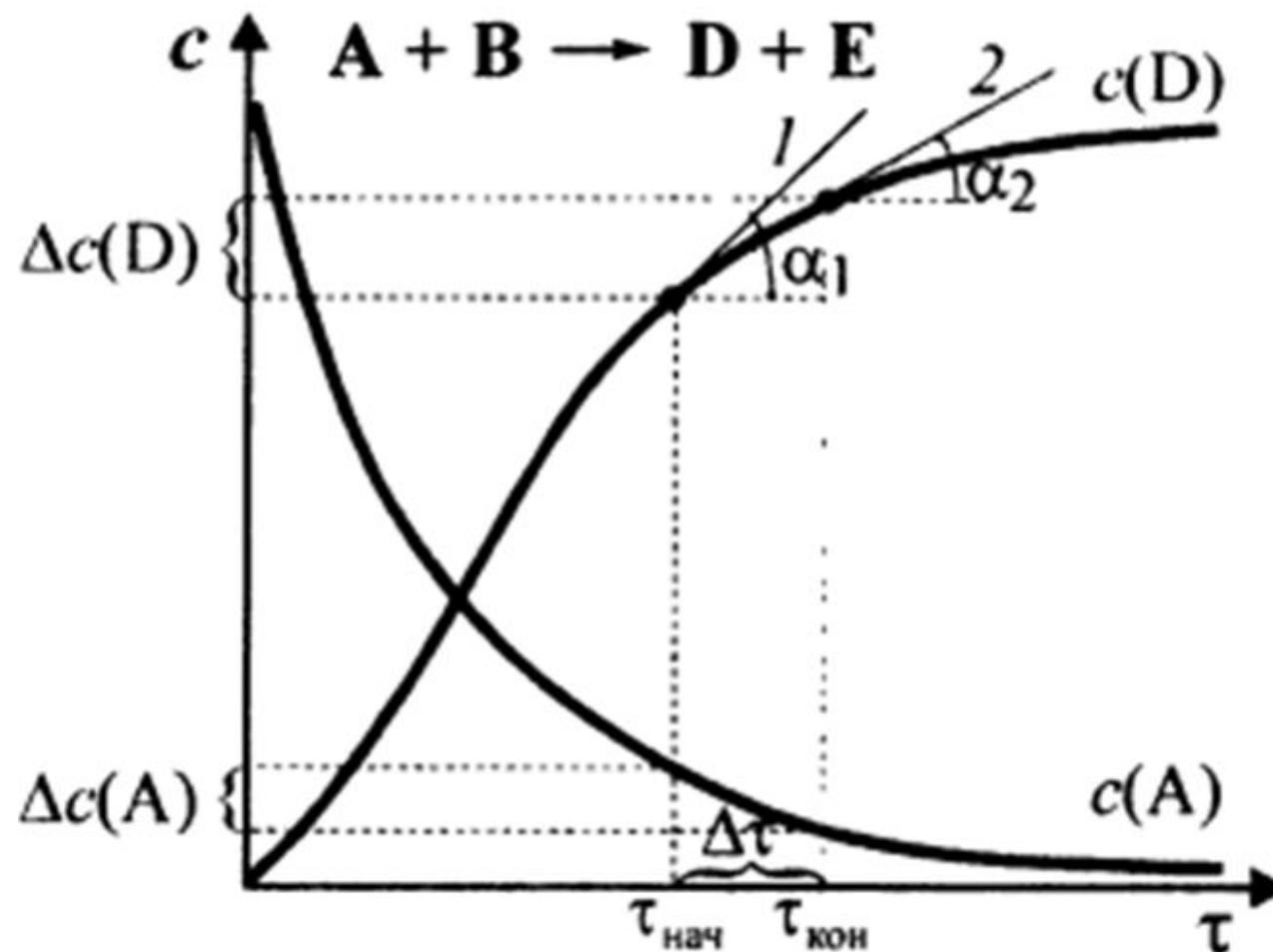
Если измерять концентрации веществ в молях на литр, а время – в секундах, то единицей измерения скорости реакции будет моль/(л·с).



Средняя скорость химической реакции по данному компоненту является усредненной скоростью за данный промежуток времени:

$$v_{cp} = \left| \frac{\Delta C}{\Delta \tau} \right| = \left| \frac{\Delta C(X_i)}{\Delta \tau} \right|$$

Рис. 1 Кинетические кривые по реагенту (А) и продукту (D) проведенной реакции





СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Истинная скорость химической реакции характеризуется ее скоростью в данный промежуток времени ($\Delta\tau \rightarrow 0$):

$$v_{ист.} = \lim_{\Delta\tau \rightarrow 0} \left| \frac{\Delta C(X_i)}{\Delta\tau} \right| = \frac{dC(X_i)}{d\tau}$$

Средняя скорость химической реакции по данному компоненту – это усредненная скорость за данный промежуток времени :

$$v_{ср.} = \left| \frac{\Delta C}{\Delta\tau} \right|$$



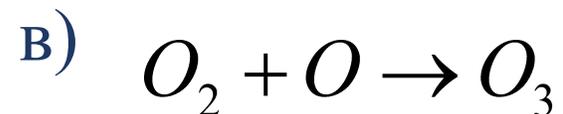
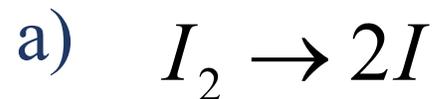
Механизм – это путь, т.е. последовательность элементарных актов взаимодействия реагентов, через которые протекает реакция.

Классификация химических процессов по механизму:

1. Простые или элементарные реакции – это реакции, протекающие в одну стадию.

Для таких реакций химическое уравнение полностью отражает, какие частицы и в каких соотношения непосредственно участвуют в элементарном акте взаимодействия.

Например:





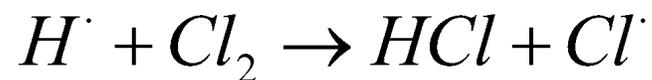
СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Сложные реакции – это реакции, протекающие в несколько стадий, каждая из которых является простой реакцией.

Например: реакция $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$ является сложной и протекает через множество стадий, протекание которых идет по радикальному механизму:

Зарождение цепей: $Cl_2 \xrightarrow{h\nu} Cl \cdot \cdot Cl \rightarrow 2Cl \cdot$

Развитие (рост) цепей: $Cl \cdot + H_2 \rightarrow HCl + H \cdot$



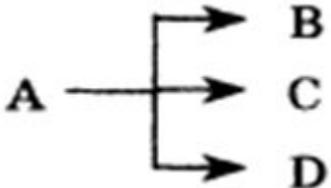
Обрыв цепей: $H \cdot + Cl \cdot \rightarrow HCl$

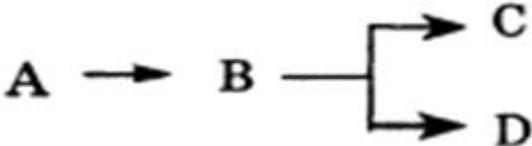


СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Стадии сложных реакций могут протекать:

- последовательно друг за другом: $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D$

- параллельно: 

- последовательно-параллельно: 

- циклически: 



ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА СКОРОСТЬ ГОМОГЕННОЙ РЕАКЦИИ

1. Природа реагирующих веществ;
2. Концентрация реагентов;
3. Температура;
4. Катализатор.





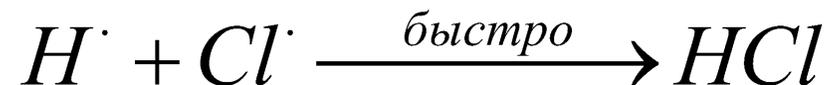
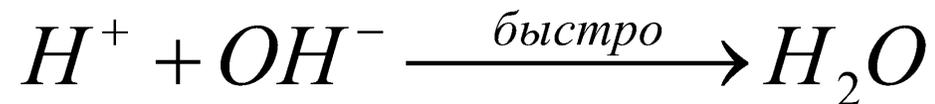
ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РЕАГИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

В зависимости от природы реагентов, скорость реакции будет меняться:

1. Реакции между молекулами и атомами протекают обычно медленно:



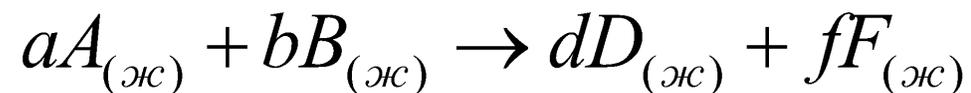
2. Между ионами и радикалами – быстро:





ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ РЕАГЕНТОВ

Закон действующих масс: скорость простой гомогенной реакции при постоянной температуре пропорциональна произведению концентрации реагирующих веществ, возведенных в степени, численно равные их стехиометрическим коэффициентам:



$$v = k[A]^a[B]^b$$

где a , b – стехиометрические коэффициенты;

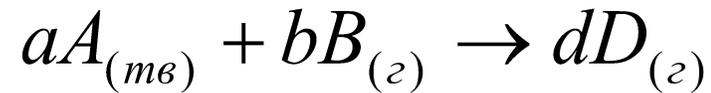
$[A]$, $[B]$ – молярные концентрации реагентов, моль/л;

k – константа скорости реакции.

Значение константы скорости реакции численно равно скорости реакции $k = v$ при концентрациях реагентов, равных 1 моль/л.



Кинетическое уравнение химической гетерогенной реакции :



имеет вид:

$$v = k[B]^{n_B}$$

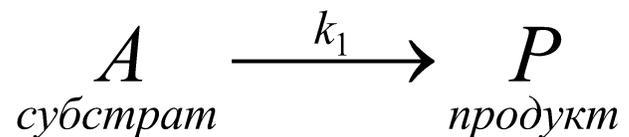
k константа скорости реакции;

n_B порядок реакции по газообразному или растворенному компоненту.



СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Константа скорости реакции I порядка



$$v = k_1[A]$$

$$k_1 = \frac{v}{[A]}, \left\{ \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}} \cdot \frac{\text{л}}{\text{моль}} = \frac{1}{\text{с}} = \text{с}^{-1} \right\}$$

$$k_1 = v, \text{ если } [A] = 1 \text{ моль/л}$$

a - исходная концентрация субстрата;

$(a-x)$ – текущая концентрация субстрата

x – концентрация продукта реакции, образующегося к моменту времени τ ;



Тогда,

$$v_{\text{обр.прод.}} = \frac{dx}{d\tau}$$

$$v_{\text{расх.субстр.}} = k_1 [A]_{\text{тек.}} = k_1 (a - x)$$

В состоянии равновесия:

$$v_{\text{обр.прод.}} = v_{\text{расх.субстр.}}$$

т.е.

$$\frac{dx}{d\tau} = k_1 (a - x)$$



СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Интегрируем с разделением переменных:

$$\int_0^{\tau} \frac{dx}{d\tau} = \int_0^x k_1 (a - x)$$

$$\int_0^x \frac{dx}{(a - x)} = \int_0^{\tau} k_1 d\tau$$

Получаем выражение:

$$-\ln(a - x) = k_1 \tau + J$$

где J – постоянная интегрирования;

$$J = -\ln a$$

при $x=0$ и $\tau=0$



СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Преобразуем: $-\ln(a - x) = k_1\tau - \ln a$

$$-\ln(a - x) + \ln a = k_1\tau$$

$$\ln \frac{a}{a - x} = k_1\tau$$

Выразим константу скорости реакции:

$$k_1 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{a}{a - x}$$

Проверить правильность анализа можно графическим либо аналитическим методом.



$$\ln \frac{a}{a-x} = f(\tau)$$

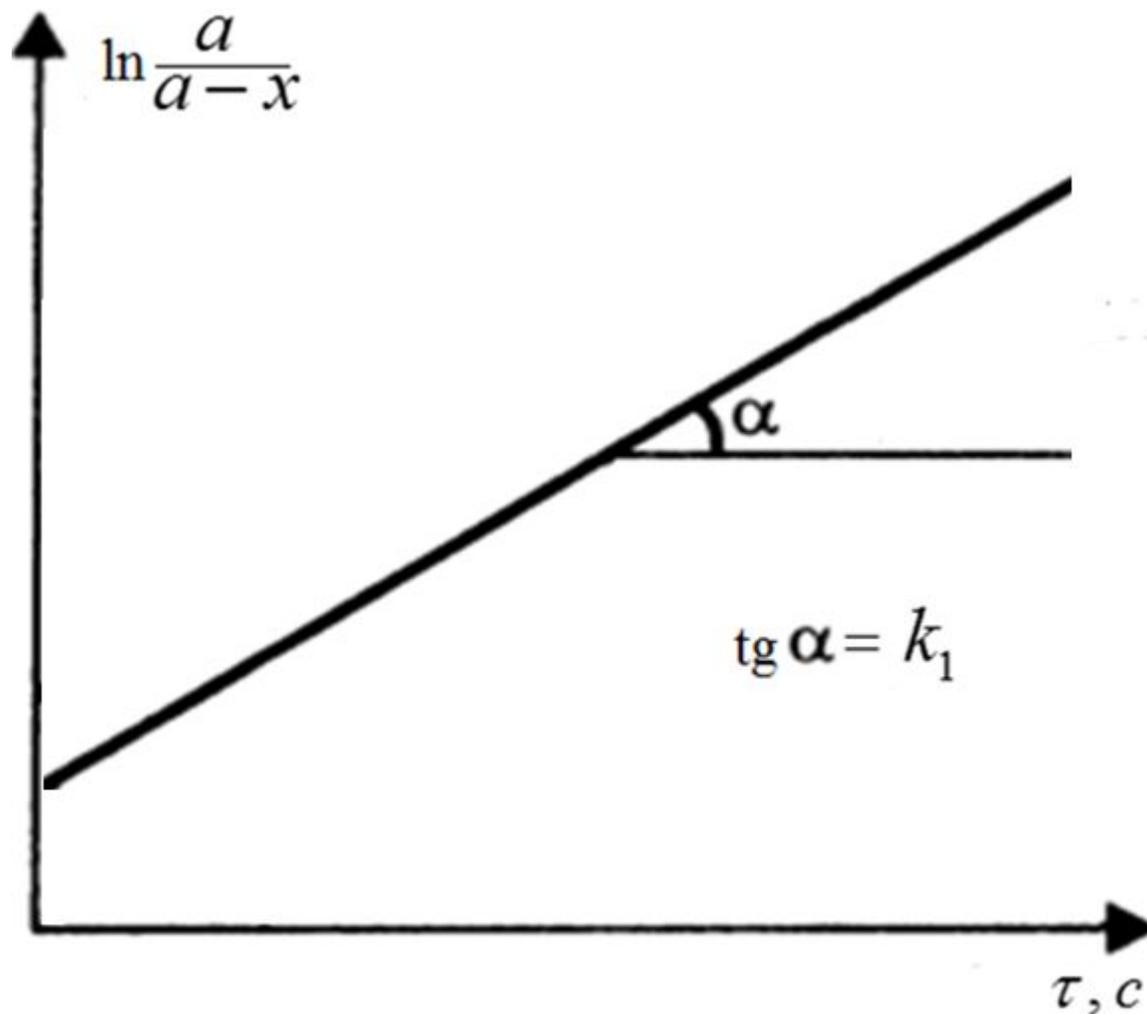
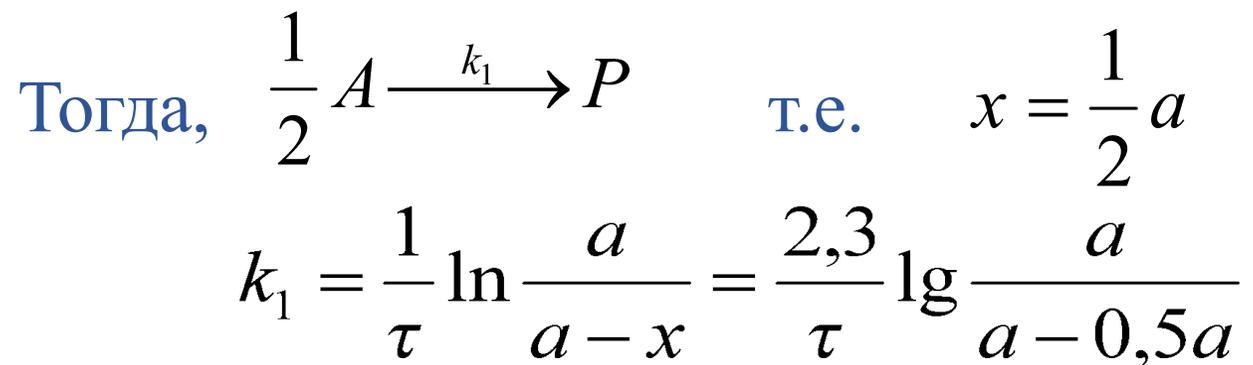


Рис. 2. Графическое определение порядка реакции



СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Для анализа удобно пользоваться полупериодом реакции, т.е. когда прореагировало 0,5 субстрата.



$$= \frac{2,3}{\tau} \lg 2 = \frac{2,3 \cdot 0,301}{\tau} = \frac{0,693}{\tau};$$

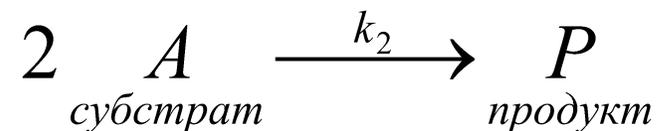
Тогда время полупревращения будет:

$$\tau = \frac{0,693}{k_1}$$



СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Константа скорости реакции II порядка



$$v = k_2 [A]^2$$

$$k_2 = \frac{v}{[A]^2}, \left\{ \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}} \cdot \frac{\text{л}^2}{\text{моль}^2} = \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{с}} \right\}$$

a - исходная концентрация субстрата;

$(a-x)$ – текущая концентрация субстрата;

x – концентрация продукта реакции, образующегося к моменту времени τ ;



СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Тогда,

$$v_{\text{обр.прод.}} = \frac{dx}{d\tau}$$

$$v_{\text{расх.субстр.}} = k_2 [A]_{\text{тек.}}^2 = k_2 (a - x)^2$$

В состоянии равновесия:

$$v_{\text{обр.прод.}} = v_{\text{расх.субстр.}}$$

т.е.

$$\frac{dx}{d\tau} = k_2 (a - x)^2$$



СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Интегрируем с разделением переменных:

$$\int_0^{\tau} \frac{dx}{d\tau} = \int_0^x k_2 (a - x)^2$$

$$\int_0^x \frac{dx}{(a - x)^2} = \int_0^{\tau} k_2 d\tau$$

Получаем выражение:

$$\frac{1}{(a - x)} = k_2 \tau + J$$

где J – постоянная интегрирования $J = \frac{1}{a}$ при $x=0$ и $\tau=0$



Преобразуем:

$$\frac{1}{a-x} = k_2\tau + \frac{1}{a}$$

$$\frac{a - a + x}{a(a-x)} = k_2\tau$$

$$\frac{x}{a(a-x)} = k_2\tau$$

Выразим константу скорости реакции: $k_2 = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{x}{a(a-x)}$

Проверить правильность анализа можно графическим либо аналитическим методом.



Строят график зависимости

$$\frac{x}{a(a-x)} = f(\tau)$$

и по углу наклона определяют
константу скорости реакции
второго порядка

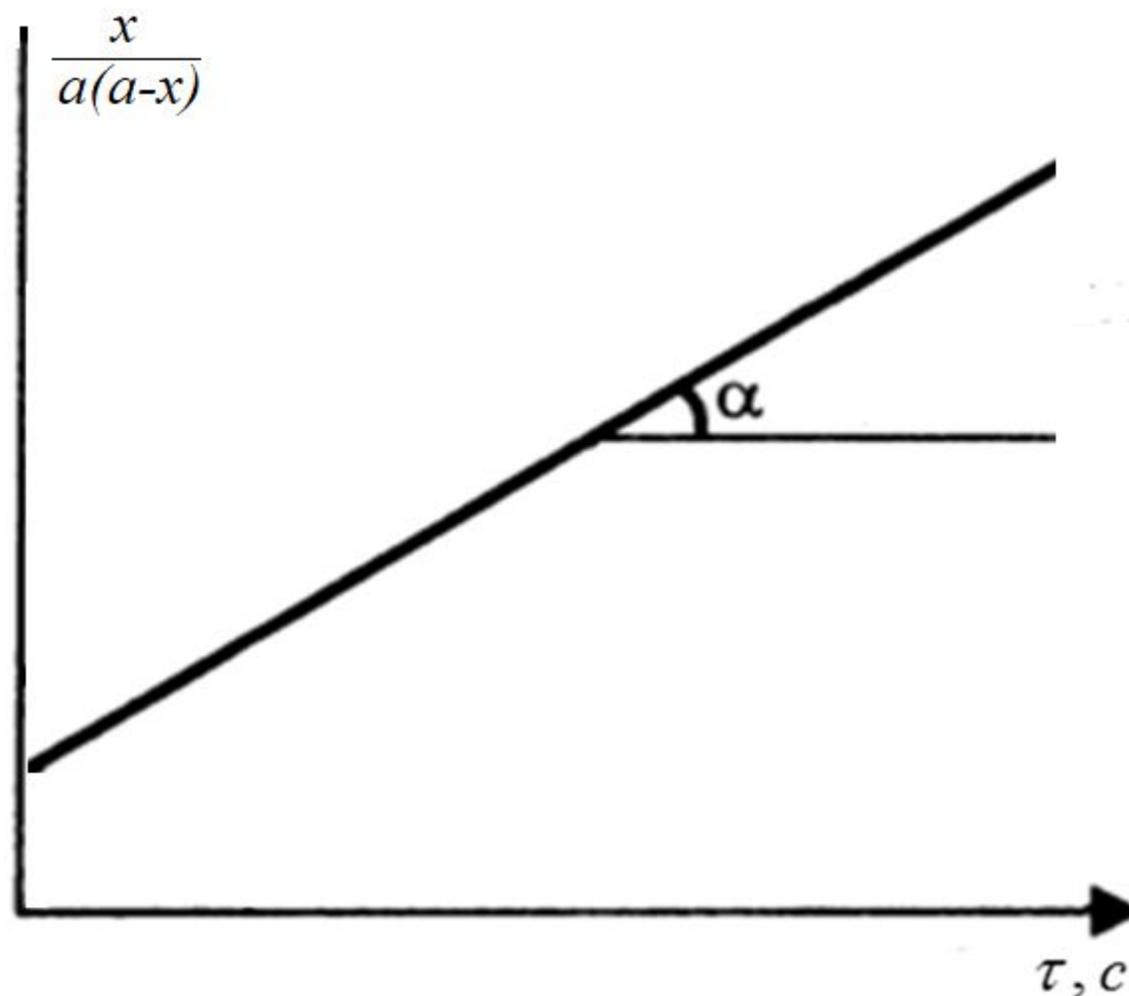


Рис. 3. Графическое определение порядка реакции



СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Порядок реакции по реагенту равен показателю степени, в которую надо возвести концентрацию данного реагента в кинетическом уравнении сложной реакции, чтобы вычисленная по этому уравнению скорость была равна скорости, найденной экспериментально.

$$v = k[A]^{n_A} \cdot [B]^{n_B}$$

где n_A, n_B - порядок реакции по реагентам А и В соответственно.



$$v = k[A]^{n_A}$$

$$\lg v = \lg k + n_A \lg [A]$$

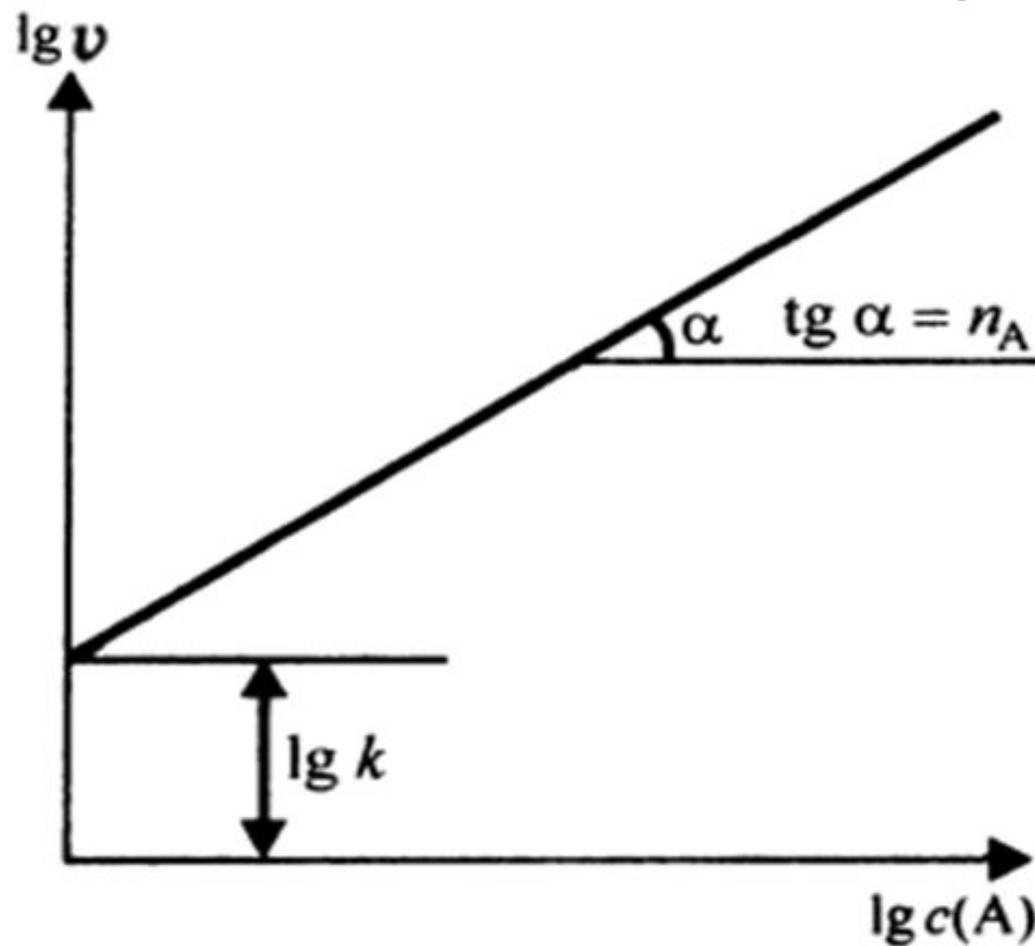


Рис. 4. Определение порядка реакции по компоненту А

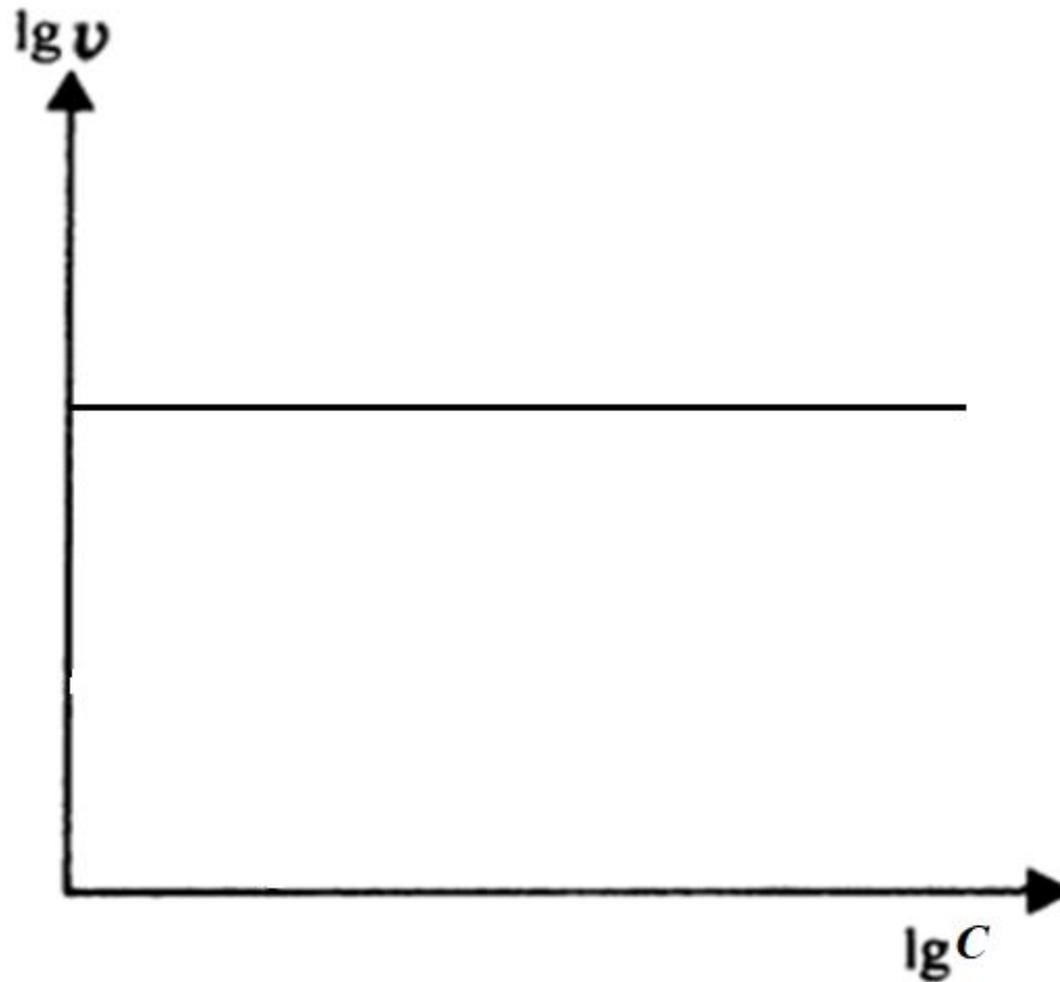


Рис. 5. Зависимость скорости реакции от концентрации компонента А реакции нулевого порядка



2. Метод подстановки в формулы

Заключается в том, что опытные результаты (текущие концентрации веществ в моменты времени (t) последовательно подставляются в интегральные кинетические уравнения реакций нулевого ($k_0 = \frac{a-x}{t}$),

первого ($k_1 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{a}{a-x}$), второго ($k_2 = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{x}{a(a-x)}$) порядков и

определяется, какое из уравнений дает практически постоянную величину константы скорости. Именно это уравнение и определяет порядок исследуемой реакции.





Молекулярность реакции

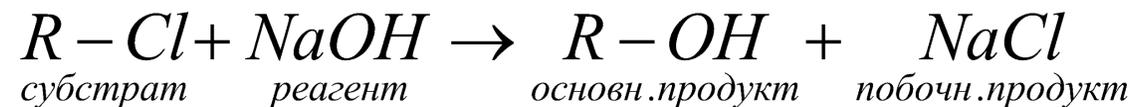
определяет число молекул, участвующих в элементарном акте взаимодействия.

Молекулярность часто не совпадает с порядком реакции, т.к. трудно представить одновременное взаимодействие трех или более молекул

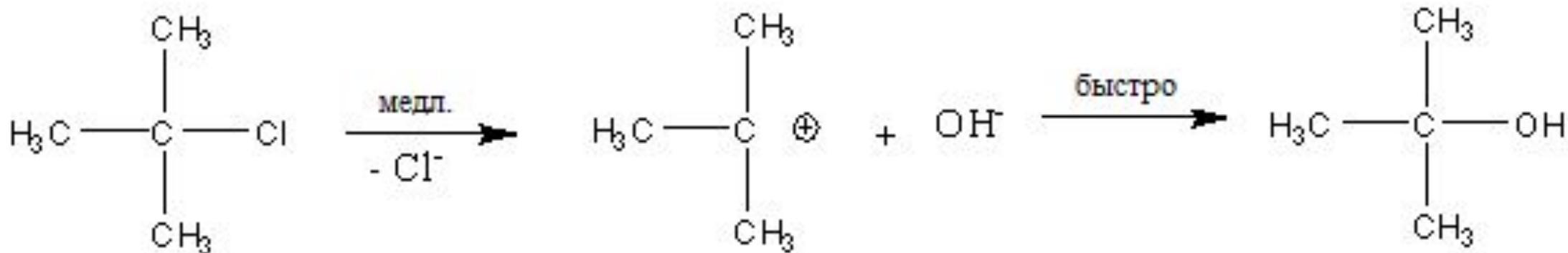




Например:



S_{N1} - для третичных галоген производных углеводородов:



$$v = k_1 \cdot [(\text{CH}_3)_3\text{CCl}]$$

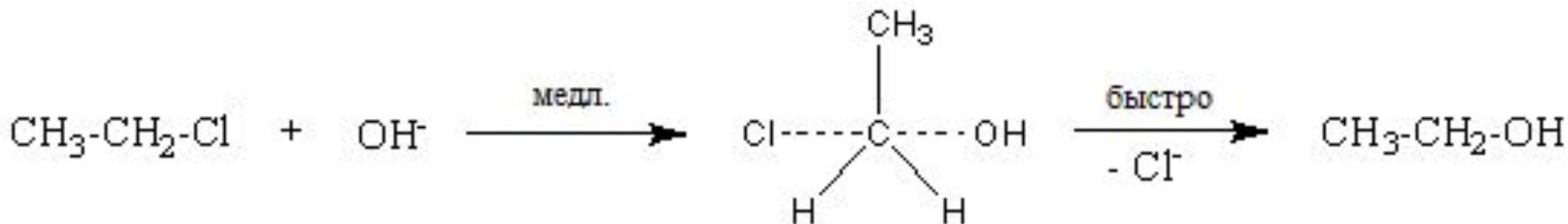


СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Например:



S_{N2} - для первичных галоген производных углеводородов:



$$v = k_2 \cdot [C_2H_5Cl] \cdot [OH^-]$$



Количественные закономерности константы скорости реакции от температуры

k – константа скорости реакции;

e – экспонента;

A – предэкспоненциальный множитель, равный числу соударений молекул в реакционной смеси.

$$k = A e^{-\frac{B}{RT}}$$

$$A_{\text{эксп}} \ll \ll A_{\text{теор}}$$

$$A = 4 \cdot 10^{13} - 4 \cdot 10^{14} \text{ см}^3 / \text{моль} \cdot \text{с}$$

$$A_{\text{теор}} = 10^9 \text{ см}^3 / \text{моль} \cdot \text{с}$$

$$A = P \cdot z$$

z – число соударений;

P – число активных соударений.



СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Число активных соударений представляет собой энтропийный фактор:

$$\frac{d \ln K_p}{dt} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

$$\Delta E_a = E_{a2} - E_{a1} = \Delta H$$

Тогда получаем уравнение Вант-Гоффа:

$$k = A e^{-\frac{\Delta E_a}{RT}}$$

$$k = A e^{-\frac{\Delta H}{RT}}$$



СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Энергия активации - это минимальная энергия взаимодействующих частиц, достаточная для того, чтобы все частицы вступили в химическую реакцию.



Рис. 6. Энергетический профиль реакции



Энергия активации является очень важной энергетической характеристикой реакции, которая связана с константой скорости реакции уравнением Аррениуса:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

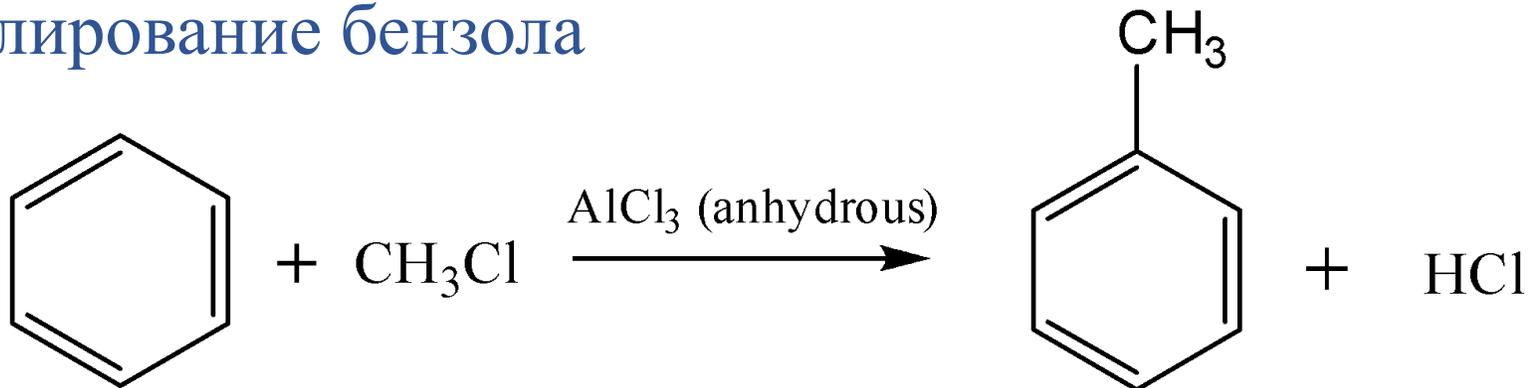
где k – константа скорости реакции при температуре T , К;
 A – предэкспоненциальный коэффициент (коэффициент Аррениуса, учитывающий частоту столкновения частиц, ориентированных определенным образом;
 e – основание натурального логарифма;
 E_a – энергия активации, Дж/моль;
 $R = 8,31 \text{ Дж} / (\text{моль} \cdot \text{К})$ - универсальная газовая постоянная.





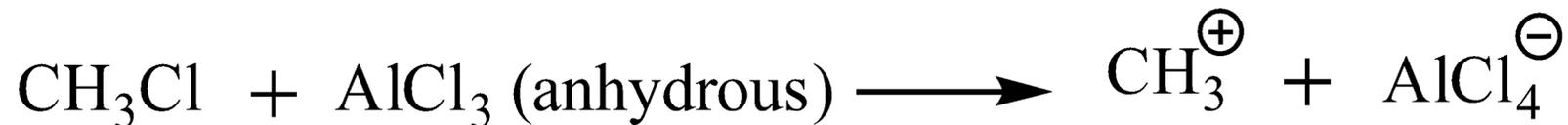
Структура активированного комплекса в большинстве случаев не изучена, но для некоторых реакций установлена:

Например: алкилирование бензола



Механизм реакции:

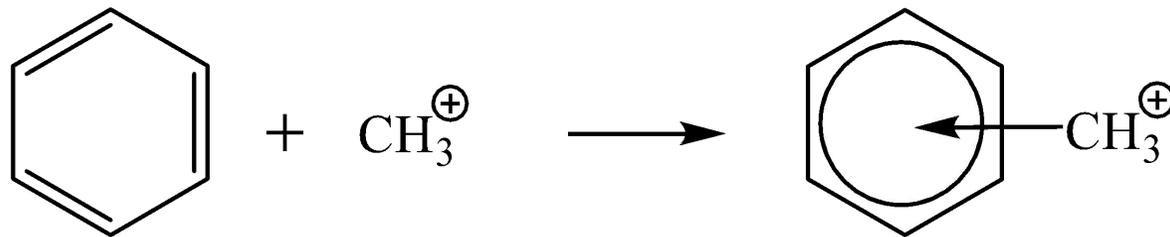
1. Образование электрофильной частицы:





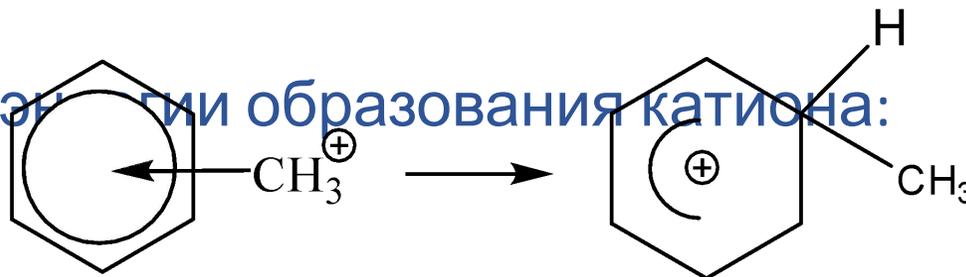
СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

2. Образование неустойчивого π -комплекса (происходит ориентация субстрата и реагента):

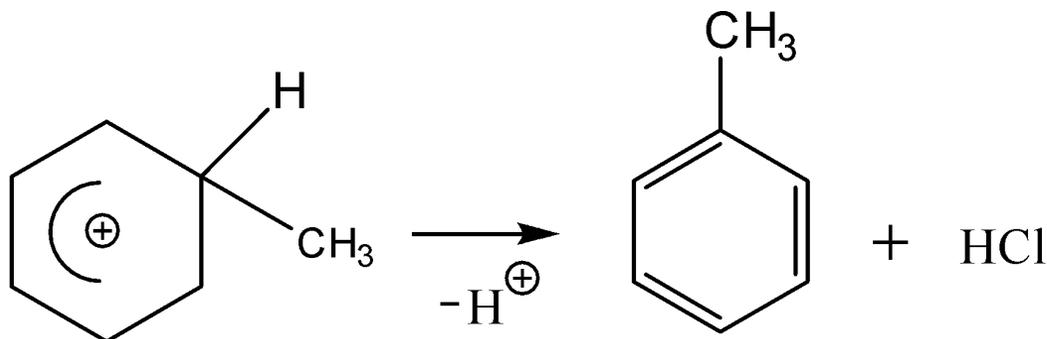


3. Образование неустойчивого σ -комплекса за счет образования новой ковалентной

связи за счет снижения энергии при образовании катиона:



4. Образование продукта за счет образования 6π электронной системы:





СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Значение энергии активации реакции можно определить, измерив константы скорости этой реакции при двух разных температурах и используя следующее уравнение:

$$k_{T_1} = A \cdot e^{-\frac{E_{a1}}{RT_1}} \quad k_{T_2} = A \cdot e^{-\frac{E_{a2}}{RT_2}}$$

k_1, k_2 константы скорости реакции при температурах T_1, T_2

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{A \cdot e^{-\frac{\Delta E_{a2}}{RT_2}}}{A \cdot e^{-\frac{\Delta E_{a1}}{RT_1}}}$$

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \left(-\frac{E_{a2}}{RT_2} + \frac{E_{a1}}{RT_1} \right)$$

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$



СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ



Энергия активации - это минимальная энергия взаимодействующих частиц, достаточная для того, чтобы все частицы вступили в химическую реакцию:

$$\Delta E_a = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1}$$

где k – константа скорости реакции при температуре T , К;

T_1, T_2 – абсолютные температуры, К;

E_a – энергия активации, Дж/моль;

$R = 8,31 \text{ Дж} / (\text{моль} \cdot \text{К})$ - универсальная газовая постоянная.





ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ

Уравнение Вант-Гоффа: с увеличением температуры на каждые 10°C (К) скорость химической реакции возрастает в 2 – 4 раза:

$$v_2 = v_1 \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

γ (гамма) - температурный коэффициент скорости реакции, показывающий, во сколько раз увеличивается скорость реакции при увеличении температуры на каждые 10 К;

v_1, v_2 - скорости реакции при температурах T_1, T_2 соответственно.

$$k_2 = k_1 \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$



Теория активных столкновений

1. Не каждое столкновение приводит к акту химического взаимодействия;
2. К химическому взаимодействию приводят только те столкновения, в которых участвуют частицы, обладающие энергией, необходимой для данного взаимодействия (энергией активации);
3. При соударении частицы должны быть определенным образом с ориентированы относительно друг друга.





ВЛИЯНИЕ КАТАЛИЗАТОРА

Скорость химической реакции может резко изменяться в присутствии катализатора.

Катализатор – это вещество, участвующее в реакции и увеличивающее ее скорость, но остающееся химически неизменным в результате реакции.

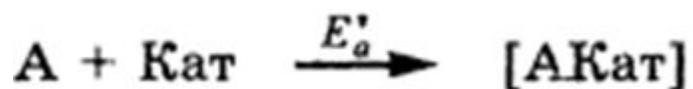
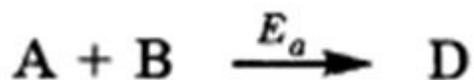


Рис. 7 Энергетический профиль реакции без катализатора и с катализатором



ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Химические реакции бывают необратимые и обратимые:

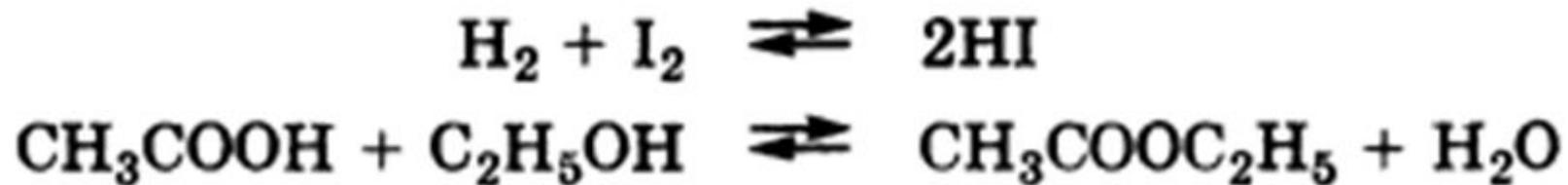
Необратимые химические реакции – это реакции, протекающие только в одном направлении до полного израсходования одного из реагирующих веществ.





Обратимые – это реакции, в которых одновременно протекают две взаимно противоположные реакции – прямая и обратная.

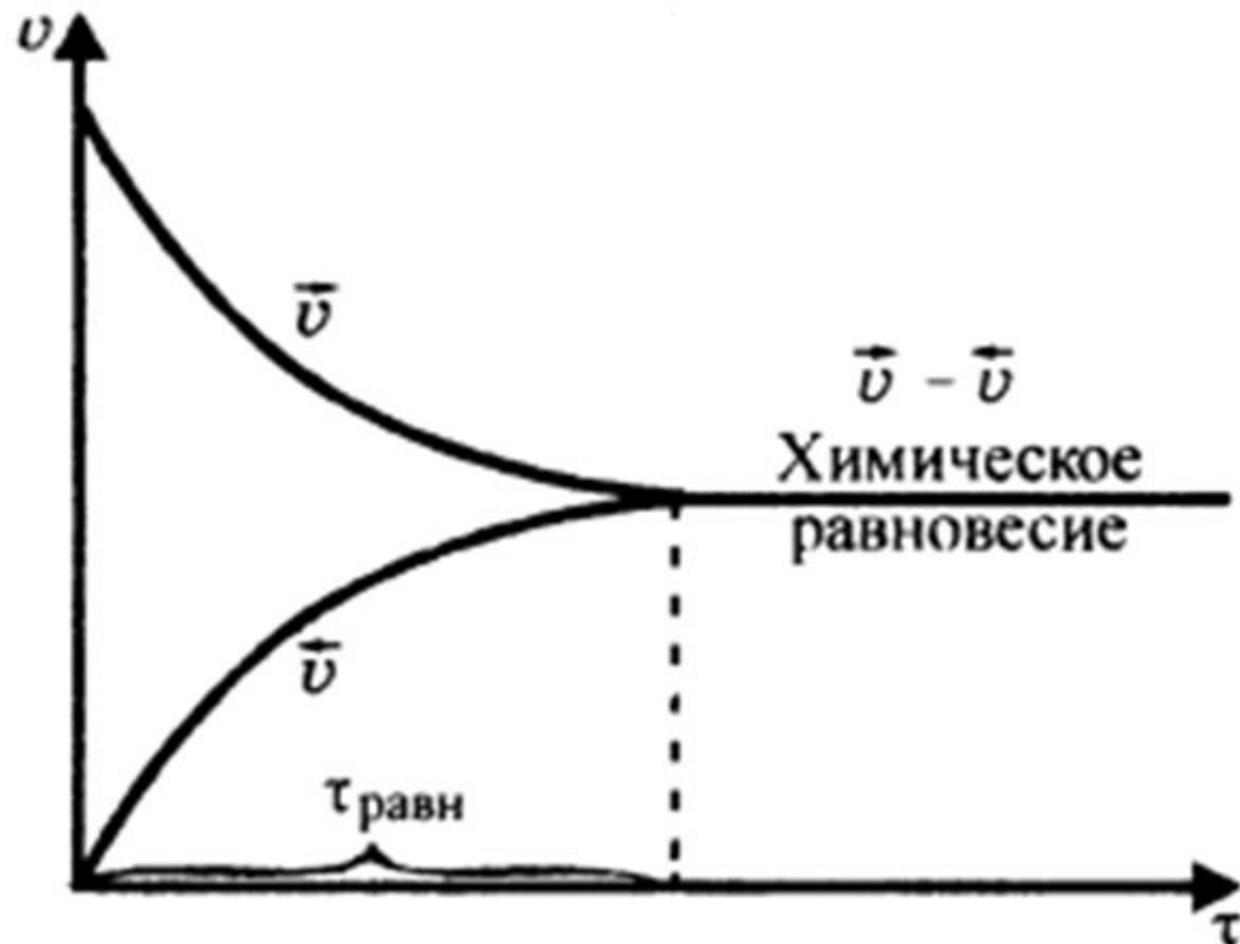
Примером обратимых процессов являются реакции образования и разложения иодоводорода или сложного эфира:





СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Химическое равновесие – это такое состояние обратимого процесса, при котором скорости прямой и обратной реакции равны.



Состояние химического равновесия в любой системе характеризуется постоянством параметров, описывающих эту систему.

Рис. 8. Изменение скорости прямой и обратной реакции в процессе установления химического равновесия



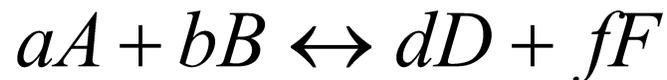
Особенности состояния химического равновесия

1. Динамический характер химического равновесия – прямая и обратная реакции не прекращаются, а протекают с равными скоростями;
2. Постоянство состояния химического равновесия во времени – при неизменных внешних условиях состав равновесной системы не меняется (равновесные концентрации постоянны);
3. Подвижность равновесия – при изменении внешних условий происходит смещение химического равновесия, т.е. установление новых равновесных концентраций всех реагирующих веществ;
4. Возможность подхода к состоянию равновесия с двух сторон – как со стороны исходных веществ, так и со стороны продуктов реакции.





Выведем, чему равна константа равновесия процесса, протекающего в гомогенной системе:



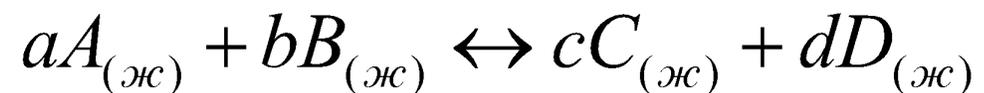
В состоянии химического равновесия скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции: $\vec{v} = \overleftarrow{v}$

$$\vec{k}[A]^a [B]^b = \overleftarrow{k}[D]^d [F]^f$$

$$K_{\text{равн.}} = \frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k}} = \frac{[D]^d [F]^f}{[A]^a [B]^b}$$



Константа химического равновесия обратимого процесса равна отношению произведения равновесных концентраций продуктов реакции к произведению концентраций исходных веществ в степенях их стехиометрических коэффициентов:



$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Если $K_{равн} > 1$, то в системе выше содержание конечных продуктов, т.е. равновесие смещено влево (\leftarrow);

Если $K_{равн} < 1$, то в системе выше содержание исходных веществ, т.е. равновесие смещено вправо (\rightarrow);



Смещение химического равновесия

1. Влияние температуры;
2. Концентрации веществ;
3. Давления (в системах газообразных веществ);
4. Влияние катализатора.



Принцип Ле Шателье:

Если на систему, находящуюся в состоянии химического равновесия, оказывать воздействие путем изменения концентрации реагентов, давления или температуры в системе, то равновесие всегда смещается в направлении той реакции, протекание которой ослабляет это воздействие.



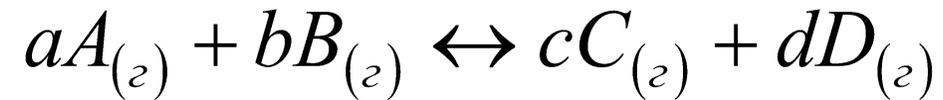
Влияние концентрации реагентов на смещение химического равновесия



$$K_C = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$



Влияние давления реагентов на смещение химического равновесия

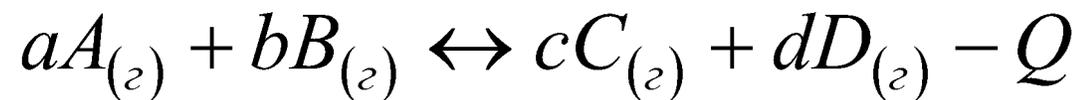


$$K_p = \frac{\bar{P}_C^c \cdot \bar{P}_D^d}{\bar{P}_A^a \cdot \bar{P}_B^b}$$

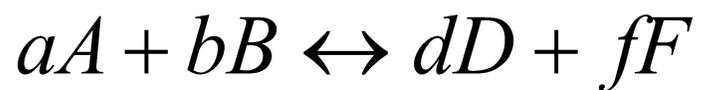
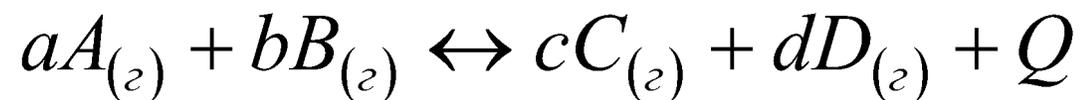


СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Влияние температуры на состояние химического равновесия:



$$K_p = \frac{\bar{P}_C^c \cdot \bar{P}_D^d}{\bar{P}_A^a \cdot \bar{P}_B^b}$$



$$\vec{k}[A]^a [B]^b = \overleftarrow{k}[D]^d [F]^f$$

$$K_{\text{равн.}} = \frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k}} = \frac{[D]^d [F]^f}{[A]^a [B]^b}$$



Влияние катализатора

Катализатор не вызывает смещения химического равновесия, а лишь ускоряет его наступление



Принцип адаптивных перестроек

Любая живая система при воздействии на нее перестраивается так, чтобы уменьшить это воздействие.





СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ



Спасибо за внимание!
Вопросы?

